

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191776

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C08G 73/06

C08G 59/40

C08L 63/00

C08L 79/04

(21)Application number : 10-366855

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 24.12.1998

(72)Inventor : HAGIWARA ISAO

ISHII KENJI

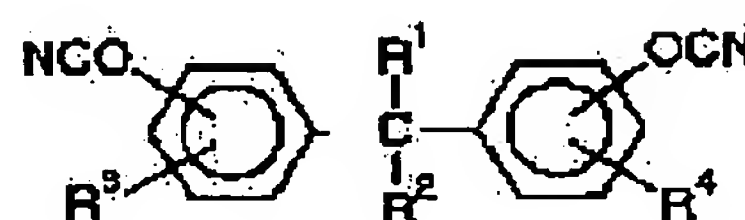
YAMAZAKI KATSUTOSHI

(54) CYANATE ESTER-COPREPOLYMER

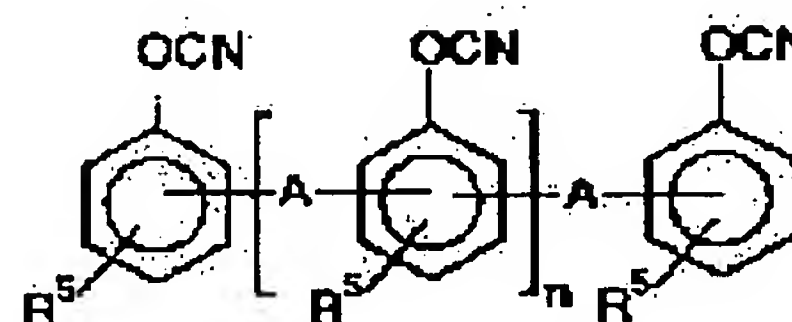
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject co-prepolymer slight in drop of its heat resistance even if used through mixing with an epoxy resin or the like by prepolymerizing a specific cyanate ester followed by addition of a specific compound to conduct a further prepolymerization.

SOLUTION: This co-prepolymer is obtained by prepolymerizing (A) a bifunctional cyanate ester of formula I (R1 and R2 are each H or a ≤ 6 C alkyl, or bound to each other to form a cycloalkyl; R3 and R4 are each H, a halogen or a ≤ 6 C alkyl) (pref. a bisphenol A-type cyanate ester) followed by addition of a multifunctional cyanate ester of formula II ((n) is 0.5-3; R5 is H, a halogen or a ≤ 6 C alkyl; A is methylene or dicyclopentadienyl) (pref. a phenol novolak-type cyanate ester) in such an amount as to account for 30-60 wt.% of the final co-prepolymer to conduct a further prepolymerization.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 G 73/06		C 0 8 G 73/06	4 J 0 0 2
	59/40		4 J 0 3 6
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 4 3
	79/04		Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平10-366855	(71)出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成10年12月24日(1998. 12. 24)	(72)発明者	萩原 猪佐夫 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
		(72)発明者	石井 賢治 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
		(72)発明者	山崎 克敏 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シアン酸エステル・コーブレポリマー

(57)【要約】

【課題】 物性の改良されたシアン酸エステル・コーブレポリマーを提供する。

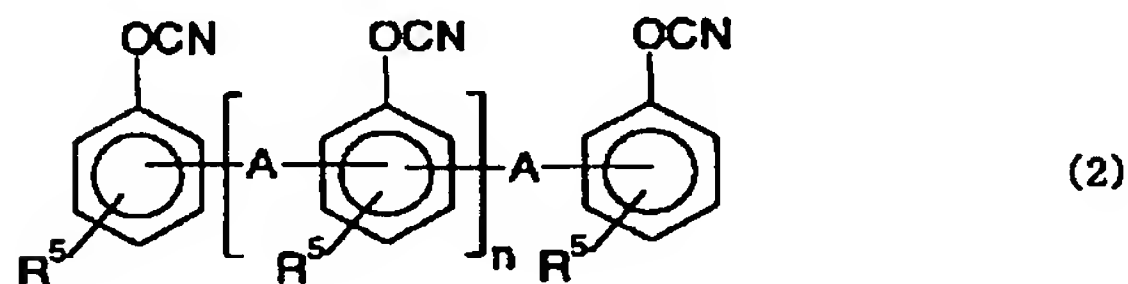
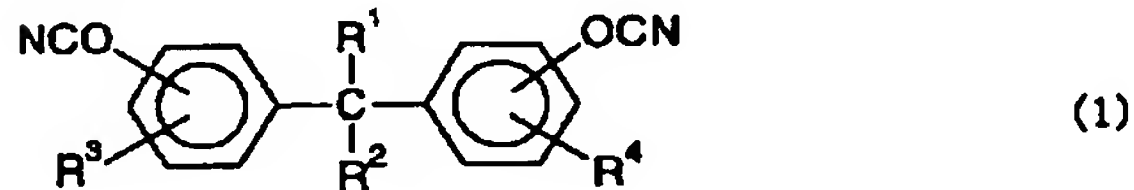
【解決手段】 2官能シアン酸エステルをプレポリマー化した後、1分子中に含まれるシアナト基の平均値が2.5～5である多官能シアン酸エステルを加えて更にプレポリマー化して得られるシアン酸エステル・コーブレポリマー。

【効果】 本発明の製造法によるシアン酸エステル・コーブレポリマーは、他の樹脂と混合して硬化しても耐熱性の低下が少なく、特に高温加湿下における樹脂劣化が少ない硬化物を得ることができ、過酷な条件が必要とされる種々の用途により有効に使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される2官能シアン酸エステルをプレポリマー化した後、下記一般式(2)で示される多官能シアン酸エステルを加えて更にプレポリマー化して得られるシアン酸エステル・コプレポリマー。

【化1】



(式(1)において、 R^1 および R^2 は、同一または異なってもよく、水素原子または直鎖もしくは分岐した炭素数6以下のアルキル基、もしくは R^1 と R^2 とが結合したシクロアルキルであり、 R^3 または R^4 は、水素原子、ハロゲン原子または直鎖もしくは分岐した炭素数6以下のアルキル基である。式(2)において、 n は0.5~3の正数を表わし、 R^5 は、水素原子、ハロゲン原子または直鎖もしくは分岐した炭素数6以下のアルキル基であり、 A は、メチレン基もしくはジシクロペンタジエニル基である。)

【請求項2】 該一般式(1)で示される2官能シアン酸エステルが、ビスフェノールA型シアン酸エステルであり、該一般式(2)で示される多官能シアン酸エステルが、フェノールノボラック型シアン酸エステルである請求項1記載のシアン酸エステル・コプレポリマー。

【請求項3】 該一般式(2)で示される多官能シアン酸エステルの使用量が、シアン酸エステル・コプレポリマーの30~60%である請求項1記載のシアン酸エステル・コプレポリマー。

【請求項4】 該一般式(1)で示される2官能シアン酸エステルのプレポリマー化を、原料シアン酸エステルに含まれるシアナト基の20~60%が反応させてなるものである請求項1記載のシアン酸エステル・コプレポリマー。

【請求項5】 該一般式(1)で示される該2官能シアン酸エステルのプレポリマーに、該一般式(2)で示される多官能シアン酸エステルを加えて行うプレポリマー化が、加えた状態で存在するシアナト基の10~50%を反応させるものである請求項1記載のシアン酸エステル・コプレポリマー。

【請求項6】 請求項1記載のシアン酸エステル・コプレポリマーと熱硬化可能な樹脂とを組み合わせる熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 該熱硬化可能な樹脂が、エポキシ樹脂である請求項6記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 請求項6記載の熱硬化性樹脂組成物を、補強基材に含浸・乾燥してなるプリプレグ。

【請求項9】 請求項8記載のプリプレグと金属箔とを積層成形してなる金属箔張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、2種以上のシアン酸エステルを用いて特定の方法で製造したシアン酸エステル・コプレポリマーに関する。得られたコプレポリマーは、エポキシ樹脂等と組み合わせて用いた場合に、従来に比較して、操作性、耐熱性、電気特性、物理的特性等に優れた塗料、成形品、接着剤、プリント配線板、絶縁材料等が得られるものであり、エレクトロニクス用途に広く応用できるものである。

【0002】

【従来の技術】現在、シアナト樹脂としては、主に、ビスフェノールA型のシアン酸エステル化合物が用いられており、この硬化物は高い耐熱性を有する事が知られている。しかし、上記シアン酸エステルを単独で硬化した樹脂は、一般的に脆く、銅箔との密着性が低い等の観点から必要特性に応じてビスマレイミド樹脂、エポキシ樹脂等と混合した組成物として使用されている。その結果、他の樹脂と混合した組成物の硬化物は、上記ビスフェノールA型シアン酸エステルの単独硬化物よりも多少耐熱性が低下した樹脂であった。

【0003】また、フェノールノボラック型のシアン酸エステルは、ビスフェノールA型のシアン酸エステルよりも高耐熱であることが知られているが、積層板用の樹脂に要求される諸特性、例えば、銅箔との密着性、吸湿下での安定性(プレッシャークッカーテスト: PCT)を満足する組成物が見出されておらず、積層板用樹脂としては使用されていない。近年、エレクトロニクス各分野が高度化するにともなって、より高性能化が求められており、積層板分野においてもより高耐熱で且つその他の諸物性が良好なシアン酸エステルの開発が望まれていた。

【0004】

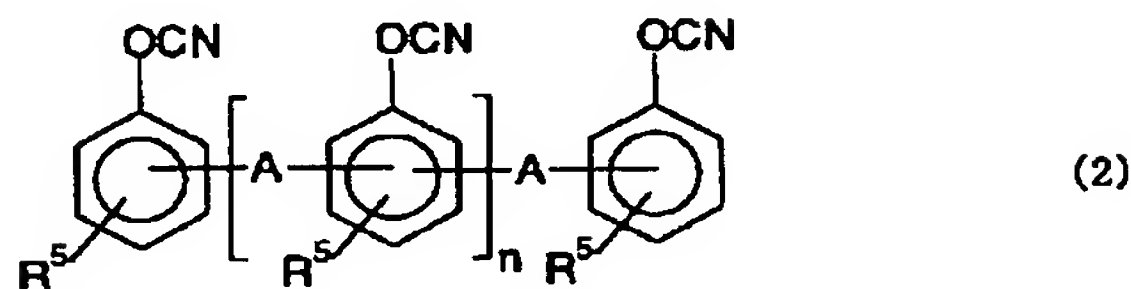
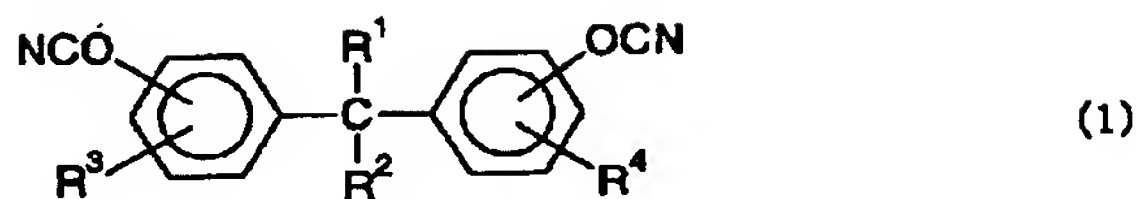
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような問題点を鑑みて行われたものであり、エポキシ樹脂等の樹脂と混合して使用しても耐熱性の低下が少なく、なおかつ、誘電特性、銅箔との密着性、PCT耐熱性等の特性も維持できる新規なシアン酸エステルプレポリマーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は下記一般式(1)で示される2官能シアン酸エステルをプレポリマー化した後、下記一般式(2)で示される多官能シアン酸エステルを加えて更にプレポリマー化して得られるシアン酸エステル・コプレポリマーである。

【0006】

【化2】



(式(1)において、 R^1 および R^2 は、同一または異なってもよく、水素原子または直鎖もしくは分岐した炭素数6以下のアルキル基、もしくは R^1 と R^2 とが結合したシクロアルキルであり、 R^3 または R^4 は、水素原子、ハロゲン原子または直鎖もしくは分岐した炭素数6以下のアルキル基である。式(2)において、 n は0.5~3の正数を表わし、 R^5 は、水素原子、ハロゲン原子または直鎖もしくは分岐した炭素数6以下のアルキル基であり、 A は、メチレン基もしくはジシクロペンタジエニル基である。)

【0007】本発明では、該一般式(1)で示される2官能シアン酸エステルが、ビスフェノールA型シアン酸エステルであり、該一般式(2)で示される多官能シアン酸エステルが、フェノールノボラック型シアン酸エステルであることが好ましく、該一般式(2)で示される多官能シアン酸エステルの使用量が、シアン酸エステル・コブプレポリマーの30~60%であることが好ましい。また、該一般式(1)で示される2官能シアン酸エステルのプレポリマー化を、原料シアン酸エステルに含まれるシアナト基の20~60%が反応させることが好ましく、さらに、該一般式(1)で示される該2官能シアン酸エステルのプレポリマーに、該一般式(2)で示される多官能シアン酸エステルを加えて行うプレポリマー化が、加えた状態で存在するシアナト基の10~50%を反応させることが好ましい。

【0008】そして、本発明のシアン酸エステル・コブプレポリマーは、熱硬化可能な樹脂、特に、エポキシ樹脂と組み合わせて、良好な熱硬化性樹脂組成物を与える。この熱硬化性樹脂組成物は、補強基材に含浸・乾燥してプリプレグとされ、また、該プリプレグと金属箔とを積層成形してなる金属箔張積層板として好適に用いられる。

【0009】以下、本発明の構成を説明する。本発明の上記した一般式(1)で示される2官能型シアン酸エステルとしては、1分子中に2個のシアネート基を持つ化合物であれば、特に限定されることなく使用できるが、ビスフェノール型のシアン酸エステルが好ましい。中でも入手の容易なビスフェノールAのシアン酸エステルが好適である。また、一般式(2)で示される3官能以上の多官能のシアン酸エステルとしては、1分子中に平均値として3個以上のシアネート基を持つ化合物であれば特に

制限無く使用する事が出来るが、フェノールノボラック型シアン酸エステルが入手容易であり好適であり、さらに、繰り返し単位の平均値 n が小さいものは耐熱性向上の寄与が小さく、逆に n があまり大きい場合にはプレポリマーとする段階でゲル化してしまう場合があるので、 n が0.5~3のものが好適である。

【0010】次に、本発明のシアン酸エステル・コブプレポリマーの製法を説明する。一般式(1)の2官能型シアン酸エステルとしてビスフェノールAシアン酸エステルを、一般式(2)の多官能シアネートとしてフェノールノボラック型シアン酸エステルを用いた場合について説明する。

【0011】ビスフェノールAシアン酸エステルを温度100~180℃において、溶融させて攪拌しながらシアナト基を反応させてビスフェノールAシアン酸エステルのプレポリマー（以下「プレポリマーA」と記す。）を製造する。このプレポリマー化反応において、必要に応じて触媒を使用しても良い。触媒としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ジブチル錫ジマレート、アセチルアセトン鉄等の有機金属化合物；塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化亜鉛等の金属塩；トリエチレンジアミン、ジメチルベンジルアミン、2-メチルイミダゾール等のアミン類；フェノール、カテコール等のフェノール類等が挙げられ、シアン酸エステルの硬化触媒として一般に公知のものが使用できる。また、上記触媒は1種或いは2種以上を組み合わせても良い。添加できる触媒の量としては、触媒の種類によって異なることより一概に規定できないが、一般的には2%以下で十分である。

【0012】上記プレポリマー化の反応により、ビスフェノールAシアン酸エステルのシアナト基の一部は、3量化反応を起してトリアジン環を生成する。この3量化反応が過度に進行してしまうとゲル化して溶剤に不溶となるためプレポリマーAとして使用できない。したがって、シアナト基の反応率としては10~70%が好ましく、20~60%が好適である。シアナト基の反応率は、赤外分光計(IR)におけるシアナト基(2270 cm^{-1})、トリアジン環(1370 cm^{-1})の吸収ピーク強度を、反応で変化しないベンゼン環由来の吸収ピーク（例えば、1500 cm^{-1})を基準にして求めることができる。

【0013】次に、上記で得たプレポリマーAに、フェノールノボラック型シアン酸エステルを混合して温度100~180℃において攪拌混合してシアナト基の3量化反応によりシアン酸エステル・コブプレポリマー（以下「コブプレポリマーB」と記す）を製造する。ここで、シアナト基の反応率が、高くなりすぎると3次元架橋により溶剤不溶となってしまう本発明のコブプレポリマーとして使用できない。従って、シアナト基（プレポリマーAの残存シアナト基とフェノールノボラック型シアン酸エステルのシアナト基）の反応を、溶剤に可溶な反応率で停止させる必要がある。この反応率としては、用いるブ

レポリマーAとフェノールノボラック型シアン酸エステルの種類により変化するため一概には規定できないが、一般的に混合時に含まれるシアナト基の10～60%であり、20～50%が好適である。なお、コプレポリマーの製造に際してプレポリマーAの製造で示した触媒を必要に応じて同様に使用することができる。

【0014】また、プレポリマーAとフェノールノボラック型シアン酸エステルの混合比率は、所望する耐熱性により適宜選択されるが、フェノールノボラック型シアン酸エステルの含量が高いほど最終硬化物での耐熱性が高い。しかし、高温加湿下での樹脂の劣化試験であるPCTの耐性が、フェノールノボラック型シアン酸エステルの含量が高すぎる場合には低下してしまう。したがって、好ましいフェノールノボラック型シアン酸エステルの含量としては、10～80%であり、25～75%が好適である。

【0015】上記で製造した本発明のシアン酸エステル・コプレポリマー（コプレポリマーB）は、単独で、適宜、目的、用途に応じて、種々の樹脂と組み合わせて使用することができる。コプレポリマーBは、固形物のまま、または有機溶媒に溶解して用いることができる。溶剤は、一般的に公知の有機溶媒を使用することができる。具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類等が好適である。

【0016】組み合わせる樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステル類；ジアリルベンゼン、ジアリルテレフタレートなどのポリアリル化合物類；N-ビニル-2-ピロリドン、ジビニルベンゼンなどのビニル化合物類；不飽和ポリエステルなどの重合性二重結合含有モノマー類；多官能性マレイミド類；ポリイミド類；エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0017】特に、積層板用に用いる場合には、エポキシ樹脂が好適であり、具体的に例示すると、油化シェル（株）製、エピコート 1009, 1031、大日本インキ化学工業（株）製、エピクロン N-3050, N-7050、ダウケミカル社製、DER-642U, DER-673MF 等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；東都化成（株）製 ST-2004, ST-2007 等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；東都化成（株）製、YDF-2004, YDF-2007等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成（株）製、YDB-600, YDB-715、ダウケミカル社製、DER-515 等の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂；日本化薬（株）製、EPPN-201, EDCN-1020、住友化学工業（株）製、ESCN-220F 等のノボラック型エポキシ樹脂；日本化薬（株）製、BREN等の臭素化ノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製、エピクロン N-880等のビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製、エピクロン TSR-601等のゴム変性エポキシ樹脂；日

本化薬（株）製、EBPC-200、大日本インキ化学工業（株）製、エピクロン EXA-1514 等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；日本油脂（株）製、ブレンマー DGT等のジグリシジルテレフタレート；日産化学（株）製、TEPIC等のトリグリシジルイソシアヌレート；油化シェル（株）製、YX-4000, YL-6056等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業（株）製、セロキサイド 2021 等の脂環式エポキシ樹脂；新日鉄化学（株）製、ESN-100 等のナフタレン系エポキシ樹脂；日本化薬（株）製、EPP-500 等の特殊な骨格を有する多官能エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0018】本発明のコプレポリマーBと上記の組み合わせる樹脂との混合比率については、その用途と目的により適宜選択されるが、エポキシ樹脂と組み合わせた場合、一般的にコプレポリマーBの含量が、10～80%が好ましく、20～60%が好適である。また、樹脂組成物には、公知の無機或いは有機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、カップリング剤、光増感剤、紫外線吸収剤、難燃剤などの各種添加剤を所望により添加することができる。

【0019】本発明の組成物は、それ自体を加熱することにより硬化させることも可能であるが、硬化速度を速くして作業性、経済性を改善する目的で熱硬化触媒を添加することができる。熱硬化触媒は、組み合わせる樹脂用の熱硬化触媒として公知の触媒を添加する以外にコプレポリマーBのシアナト基の熱重合触媒を添加することができる。シアナト基の熱重合触媒を例示すると、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ジブチル錫ジマレエート、アセチルアセトン鉄等の有機金属化合物；塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化亜鉛等の金属塩；トリエチレンジアミン、ジメチルベンジルアミン、2-メチルイミダゾール等のアミン類；フェノール、カテコール等のフェノール類等が挙げられ、シアン酸エステルの硬化触媒として一般に公知のものが使用できる。添加できる触媒の量としては、触媒の種類によって異なることより一概に規定できないが、一般的には2%以下で十分である。本発明のコプレポリマーBを上記のエポキシ樹脂および添加物と組み合わせた組成物は、ビスフェノールA型シアン酸エステル或いはプレポリマーAを同様のエポキシ樹脂および添加物と組み合わせた組成物よりも耐熱性の高い硬化物が得られる。ここで言う耐熱性とは、高温下でも粘弾性の保持率が高いことであり、次のような現象である。

【0020】一般に熱可塑性樹脂は、融点以上では流動性物質に変化するが、熱硬化性樹脂は、流動性になる融点が存在しない。しかし、耐熱性の低い熱硬化性樹脂は、高温下でゴム化して粘弾性が低下するため樹脂としての特性が低下してしまう。これに対して耐熱性の高い熱硬化性樹脂は、高温下でも高い粘弾性を維持しており、樹脂としての特性低下が少ない現象である。

【0021】次に、本発明のコプレポリマーBを用いた組成物の特徴として、PCT耐熱性が高いことが挙げられる。PCTとは、121℃の蒸気雰囲気下に樹脂硬化物を放置した場合に樹脂が加水分解等で劣化するか調べるものであり、樹脂の安定性を測る目安となる。因みに、一般的に積層板として使用されているビスフェノールA型シアン酸エステルのプレポリマー（プレポリマーA）とエポキシ樹脂を組み合わせた組成物は、比較的高いPCT耐熱性を持つことが知られている。ところが、シアン酸エステルをフェノールノボラック型シアン酸エステルに代えた組成物は、本発明者の検討の結果、耐熱性は高いがPCT耐熱が極めて低いものであった。すなわち、本発明のコプレポリマーを用いることにより高耐熱でPCT耐熱性の良好な組成物が得られるようになった。

【0022】本発明のコプレポリマーBが、高耐熱でPCT耐熱性が高い要因については、その正確な構造および硬化挙動に関しても不明な点が多く確言することはできないが、次のように推察される。一般的にシアン酸エステルの硬化物が高い耐熱性を示す原因としては、硬化反応がシアナト基の3量化反応であることから架橋密度が高いことと硬化時に生成するトリアジン環が熱的に安定であるためと言われている。したがって、2官能のシアン酸エステルよりも多官能のシアン酸エステルが架橋密度の関係で高い耐熱性を示し、2官能と多官能のシアン酸エステルを混合した場合には、中間の耐熱性を示す。

【0023】ところが、本発明の方法である最初に2官能のシアン酸エステルをプレポリマー化した後に多官能のシアン酸エステルを加えて更に重合させた場合には、放射状に広がった2官能シアン酸エステルプレポリマーの末端に多官能シアン酸エステルが結合した構造をとり、全体として大きな網の様な形態をとることにより架橋密度が小さくても高い耐熱性を示すものと考えられる。また、PCT耐熱性が高い要因については、網状のシアン酸エステルコプレポリマーの硬化物を組み合わせる樹脂が包み込むように硬化するため、加水分解し易い結合基への水分子の進入を阻害していることが推察される。

【0024】本発明では、コプレポリマーBに、目的とする用途に適した他の樹脂を混合して得られる組成物を、通常、溶剤に溶解して液状樹脂（以下「ワニス」と記す）を調整し、このワニスを補強基材に含浸させ、適宜、加熱し、乾燥することにより本発明のプリプレグを製造する。

【0025】製造するプリプレグは、含浸した樹脂（樹脂固形分）の含有量が25～90重量%になるように調製するのが好ましい。樹脂量が25重量%未満では基材中の樹脂が不足し、積層板にした時にプリプレグ相互、プリプレグと銅箔との接着がえられなく、品質が不安定にな

ってプリント配線板の用途としての使用に耐えない。樹脂量が90%を超えると、プリプレグの厚みのばらつきが大きくなり、製造したプリント配線板の電気特性にばらつきが生じる恐れがある。

【0026】補強基材としては、特に限定されるものではないが、ガラスクロス、ガラス不織布等の無機基材；ポリアミド不織布、液晶ポリエステル不織布等の有機基材等が挙げられる。また、基材と樹脂との密着性向上のために基材は前処理を施したものを使用するのが好ましい。前処理としては、プラズマ処理、コロナ処理、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤処理、フッ素系界面活性剤等のノニオン系耐熱性界面活性剤処理等が例示され、適宜組み合わせて使用できる。

【0027】上記のようにして得られたプリプレグを必要枚数重ね、さらにこの片面あるいは両面に銅箔等の金属箔を重ね、これを加熱加圧成形することによって金属箔張積層板を得ることができる。加熱加圧条件は、基材に複合する樹脂の種類によって異なるが、一般的には、温度を170～230℃、圧力10～50kg/cm²、好ましくは10～30kg/cm²、時間40～120分に設定するのが好ましい。製造した金属箔張積層板を用いて、公知方法により、プリント配線板、更に、プリプレグと金属箔を重ねて多層化積層成形することにより多層プリント配線板を製造することができる。本発明のコプレポリマーBを含む樹脂組成物を用いて製造したプリント配線板は、耐熱性が高く、多層化積層成形における熱履歴による変形等の問題が無く、信頼性の高い多層板が得られる。

【0028】

【実施例】以下に、実施例、比較例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。尚、実施例、比較例を通じて「部」および「%」は特に断らない限り重量部をあらわす。実施例、比較例における測定値は、以下の装置および方法を用いて測定したのものである。

【0029】・シアナト基の反応率：赤外分光計(IR)として、バイオ・ラッド ラボラトリー（株）製、モデルFTS175C(=FT-IR)を使用して測定した。シアナト基は、2270cm⁻¹のピーク強度とし、初期値をN0、プレポリマー化後をN1とした。ベンゼン環は、1500cm⁻¹のピーク強度とし、初期値をA0、プレポリマー化後をA1とし、下記式により算出した。

シアナト基反応率(%) = (N0/A0 - N1/A1) / (N0/A0) × 100

・分子量の測定：GPC(ゲルパーミネーションクロマトグラフィー)として、島津製作所 LC-10-GPCシステム(カラム801,802,803)を用いて展開溶媒テトラヒドロフラン(THF)にて測定した。

【0030】実施例1

ビスフェノールA型シアン酸エステル(=2,2-ビス(4-シ

アナトフェニル)プロパン、商品名:スカイレックス C A200、三菱瓦斯化学(株)製、以下「BPA-CN」と記す)

1,000部を温度 135~145 °Cにて 6.5時間反応させて、ビスフェノールAシアン酸エステルのアプレポリマーを得た。得られたアプレポリマーは、GPC による測定の結果、数平均分子量(Mn) 1,570、重量平均分子量(Mw) 5,460、Mw/Mn=3.5 であった。また、FT-IR にて分析した結果、シアナト基反応率 61%の物質であった(以下「A 1」と記す)。

【0031】上記で製造したアプレポリマーA 1 500部に、フェノールノボラック型シアン酸エステル(商品名:PT-30、数平均分子量 615、1分子中に含まれるシアナト基の平均値約 4.7に相当、LONZA 社製、以下「PT-30」と記す) 500部を添加して、温度 130~145 °Cにて 3時間反応させた。得られたコアプレポリマーを GPCおよびIRで分析した結果、Mn=1,870、Mw/Mn=5.8 であり、混合時のシアナト基の22%が反応した物質であった(以下「B 1」と記す)。コアプレポリマーB 1のGPCチャートを図1に示した。

【0032】実施例2

実施例1と同様な方法にて BPA-CN のアプレポリマー化を行い、IRおよびGPCで監視しつつ、反応温度 130°C~145 °C、4時間反応させて、Mn=795、Mw/Mn=3.2、シアナト基反応率 43%のアプレポリマーを得た(以下「A 2」と記す)。

【0033】上記で製造したアプレポリマーA 2 500部に、フェノールノボラック型シアン酸エステル(商品名:PT-15、数平均分子量 443、1分子中に含まれるシアナト基の平均値約 3.3に相当、LONZA 社製、以下「PT-15」と記す) 500部を添加して、温度 130~145 °Cにて 5時間反応させた。得られたコアプレポリマーを GPCおよびIRで分析した結果、Mn=2,120、Mw/Mn=5.3 であり、混合時のシアナト基の31%が反応した物質であった(以下「B 2」と記す)。

【0034】実施例3~5

実施例1、2で製造したアプレポリマーA 1またはA 2に、実施例1、2で用いた PT-30、PT-15 を表1に記載した比率で添加し、実施例1と同様な方法にてコアプレポリマー化を行い、コアプレポリマーを得た(以下、得られたコアプレポリマーをそれぞれB 3~B 5と記す)。結果を、実施例1、2と併せて表1に示した。

【0035】比較例1

実施例1で製造したアプレポリマーA 1 100部に、フェノールノボラック型シアン酸エステル(商品名:PT-60、数平均分子量 744、1分子中に含まれるシアナト基の平均値約 5.6に相当、LONZA 社製) 100部を添加し、温度 130~145 °Cにて反応させた。反応時間2時間を経過した時点で急激な粘度上昇が起き、溶剤に不溶なゲルとなった。

【0036】比較例2

実施例1で用いたと同じ BPA-CN 500部とPT-30 500部とを混合した後、温度135~145 °Cにて 5.5時間反応させてコアプレポリマー(以下「C 2」と記す)を製造した。コアプレポリマーC 2は GPCおよびIRで分析した結果、Mn=1,420、Mw/Mn=19.9、シアナト基反応率 42%であった。コアプレポリマーC 2のGPCチャートを図2に示した。図1と図2とを比較すると、図1のコアプレポリマーB 1が比較的分子量がそろい、モノマーである低分子量体が殆ど見られないのに対して、図2のコアプレポリマーC 2では、分散度(Mw/Mn)が大きく、高分子量体も多く、モノマーも多く存在することが分かる。

【0037】比較例3

実施例1で用いたと同じPT-30 500部を温度 130~145 °Cにて2時間反応させてアプレポリマー(以下「C 3」と記す)を得た。得られたアプレポリマーC 3を GPCおよびIRで分析した結果、Mn=1,070、Mw/Mn=10.2、シアナト基反応率 19%であった。比較例1~3の結果を表2に示した。

【0038】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
アプレポリマーA	A 1	A 2	A 1	A 2	A 1
シアナト基反応率	61	43	61	43	61
フェノールノボラック型シアン酸エステル	PT-30	PT-15	PT-30	PT-30	PT-15
混合比*1	50/50	50/50	70/30	30/70	40/60
反応時間 (hrs)	3	5	3	3	6
シアナト基反応率	22	31	15	25	36
数平均分子量(Mn)	1,870	2,120	1,570	1,480	1,950
分散度 (Mw/Mn)	5.6	5.3	5.8	4.8	5.9
コアプレポリマー符号	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5

注) *1: 混合比は、アプレポリマーA/フェノールノボラック型シアン酸エステルの重量比である。

【0039】

【表2】

比較例1 比較例2 比較例3

ブレポリマーA	A 1	BPA-CN	—
フェノールノボラック	PT-60	PT-30	PT-30
型シアン酸エステル			
混合比*1	50/50	50/50	0/100
反応時間 (hrs)	2.5	7.5	3
シアナト基反応率	—	42	27
数平均分子量(Mn)	ゲル化	1,420	1,070
分散度 (Mw/Mn)	—	19.9	10.2
コブレポリマー符号	—	C 2	C 3

注) *1: 混合比は、ブレポリマーAまたはBPA-CN/フェノールノボラック型シア
ン酸エステルの重量比である。

【0040】実施例6

実施例1で得たコブレポリマーB 1 30部、エポキシ樹脂1 (商品名: ESCN-220F、住友化学(株)製、以下「ESCN-220F」と記す) 50部およびエポキシ樹脂2 (商品名: エピコート 828、油化シェル(株)製、以下「エピコート 828」と記す) 20部をメチルエチルケトン 200部に溶解し、触媒としてオクチル酸亜鉛 0.01 部を加えてワニスを調整した。このワニスを厚み 100 μ mのガラスクロスに含浸し、乾燥して、170℃でのゲル化時間が150秒の B-stage プリアレグを得た。このプリアレグを4枚重ね、両側に厚み18 μ mの電解銅箔 (3EC、三井金属鉱業(株)製) を配置して、200℃、20 kg/cm²、2時間の条件でプレス成形して両面銅張積層板を得た。この銅張積層板の特性を表4に示した。

【0041】粘弾性の測定は、Rheometrics 社のレオメーターを用いて以下の方法で測定した。上記プリアレグを折り曲げて取り出した樹脂粉を 200℃、2時間の条件にて硬化反応させた。この硬化物を 100℃まで冷却した後、昇温速度 2℃/minで 280℃までの粘弾性測定を行った。温度による粘弾性の変化挙動を図3に示した。ま

た、150℃、260℃の粘弾性値を表4に示した。

【0042】実施例7～13

実施例6に準じて、表3に示した組成にてワニスを調製し、プリアレグを作成し、銅張積層板を製造した。製造した銅張積層板の特性を測定した結果並びに粘弾性を測定した結果を表4に示した。

【0043】比較例4

実施例6のコブレポリマーB 1に代えて、実施例1のブレポリマーA 1を用いて実施例6と同様な組成にてワニスを調整した。実施例6と同様にしてプリアレグを作成して、銅張積層板での評価および粘弾性測定を行った結果を表4および図4に示した。

比較例5、6

実施例6に準じて、表3に示した組成にてワニスを調製し、プリアレグを作成し、銅張積層板を製造した。製造した銅張積層板の特性を測定した結果並びに粘弾性を測定した結果を表4に示した。

【0044】

【表3】

組成成分	実施例									比較例		
	6	7	8	9	10	11	12	13		4	5	6
コブレポリマーB 1	30					40		20				
コブレポリマーB 2		30					50					
コブレポリマーB 3			30									
コブレポリマーB 4				30								
コブレポリマーB 5					30							
コブレポリマーC 2										30		
コブレポリマーC 3											30	
ブレポリマーA 1									30			
ESCN-220F	50	50	20	20	50	30	20	70		60	50	60
エピコート828	20		10	30	10	30		10		10	20	10
エピコート1001												
YX4000		20			10							
BREN			30	20			10					

注) ESCN-220F : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

エピコート 828、1001 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂

YX4000 : 4,4'-ジグリシジルオキシ-3,3',5,5'-テトラメチル-1,1'-ビフェ
ニル

BREN : 臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂

【0045】

【表4】

実施例& 比較例No	銅箔接着力 (kN/cm ²)	耐熱性*1		吸湿半田 耐熱性	PCT耐熱性
		150℃	260℃		
実6	1.1	2.63	1.35	10/10	変化無し
〃7	1.0	2.55	1.38	10/10	変化無し
〃8	1.1	2.61	1.55	10/10	変化無し
〃9	1.2	2.48	1.25	10/10	変化無し
〃10	1.1	2.54	1.65	10/10	変化無し
〃11	1.2	2.65	1.69	9/10	僅かに変色
〃12	1.1	2.68	1.59	7/10	僅かに変色
〃13	1.2	2.41	1.19	10/10	変化無し
比4	1.1	2.43	0.92	10/10	変化無し
〃5	0.8	2.45	1.21	5/10	変色
〃6	0.8	2.58	1.56	2/10	変色及び膨れ

*1 : レオメーターによる粘弾性、単位 $\times 10^7$ P。

【0046】物性値の測定は、下記の方法で行った。

銅箔接着力 : JIS規格(C6481) に準拠して行った。

耐熱性*1 : 実施例6に記載した方法で樹脂粉を硬化させて、150℃および260℃における粘弾性の値を測定した。単位は、 $\times 10^7$ Pである。

吸湿ハンダ耐熱性 : 銅張積層板の試験片(5×5cm)をPCT条件(121℃, 2気圧)で10時間吸湿させた後、260℃ハンダ浴に浸漬して銅箔の剥離の有無を観察した。結果は、10枚の試験片で合格した枚数を記載した。

PCT耐熱性 : 銅張積層板を全面エッチングして銅箔を除去して積層板の試験片を作成した。試験片をPCT条件(121℃, 2気圧)の水蒸気の雰囲気下に500時間放置し、試験片の外観を目視で観察した。

【0047】実施例14

実施例7で作製したプリプレグを4枚用い、銅箔として厚み35 μ mの電解銅箔(三井金属(株)製、3EC)を用いる他は実施例6と同様にして絶縁層の厚み0.4mmの両面銅張積層板を製造した。この両面銅張積層板から、510×405mm角を切り出し、内層用のプリント配線パターンをドライフィルムレジストを用いて露光、現像し、エッチングすることにより内層板を製造した。この配線パターンには、寸法変化測定用の基準点として、X方向500mm、Y方向400mmの間隔を持つ点を配置した。得られた内層板の上下に、実施例7で作製したプリプレグを1枚ずつ重ね、さらに、同様の35 μ mの電解銅箔を重ねて、同様の条件で多層化積層成形して、両面銅箔の4層板を製造した。この4層板の内層に配置した寸法変化測定用の基準点の座標測定をした結果、寸法変化は、X方向=+100 μ m、Y方向=+70 μ mであった。

【0048】比較例7

実施例14において、プリプレグとして比較例4で作製したプリプレグを用いた他は、同様にした。得られた4層板の内層に配置した寸法変化測定用の基準点の座標測定をした結果、寸法変化は、X方向=+300 μ m、Y方向=+150 μ mであった。

【0049】

【発明の効果】2官能シアン酸エステルをプレポリマー化し、これに多官能シアン酸エステルを加え反応させて得られるシアン酸エステル・コプレポリマーは、他の樹脂と混合して硬化しても耐熱性の低下が少なく、特に高温加湿下における樹脂劣化が少ない硬化物を得ることができる。したがって、本発明のシアン酸エステルコプレポリマーは、過酷な条件が必要とされる種々の用途に有効に使用できる樹脂である。

【図面の簡単な説明】

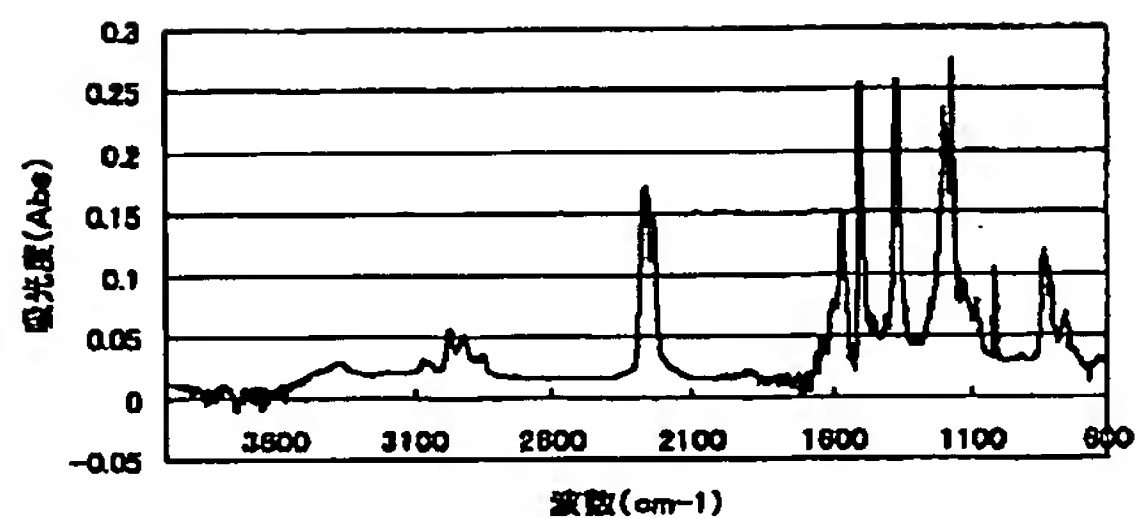
【図1】プレポリマーB1のIRチャートである。シアナト基の吸収ピーク、変化しない吸収ピーク、トリアジン環の吸収ピークによりシアナト基の反応率を求めることができる。

【図2】温度による粘弾性の変化を示したレオメーターによる測定結果である。プレポリマーB1を用いた硬化物は、高温でも高い粘弾性を維持している。

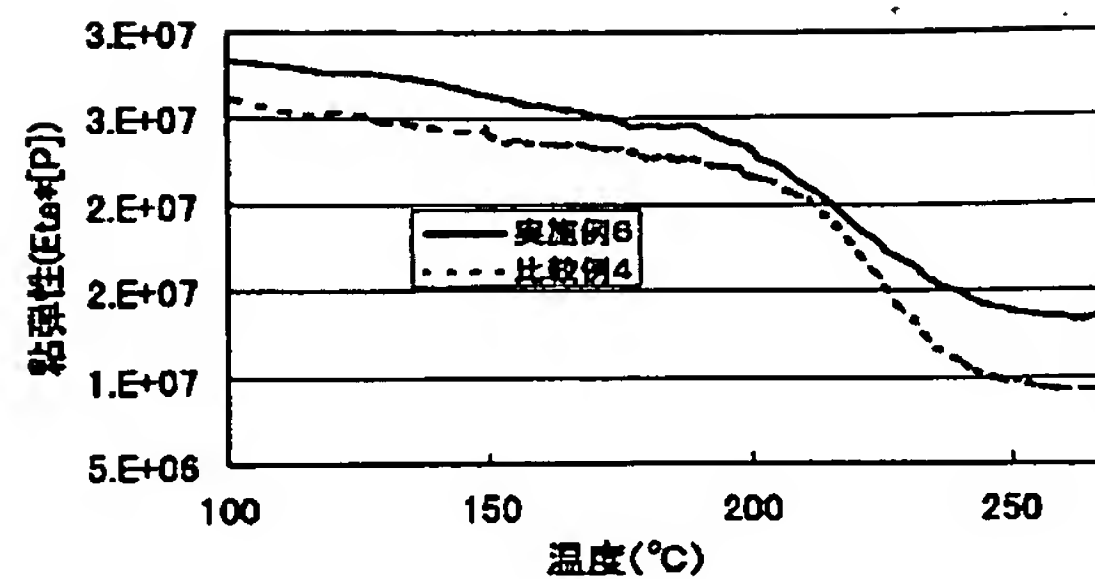
【図3】プレポリマーB1のGPCチャートである。モノマー成分が少なく、比較的分子量のそろった低分散度のコプレポリマーである。

【図4】プレポリマーC2のGPCチャートである。モノマーがかなり残存しているにもかかわらず、ゲル化が起きる恐れのある高分子成分も既に生成している。

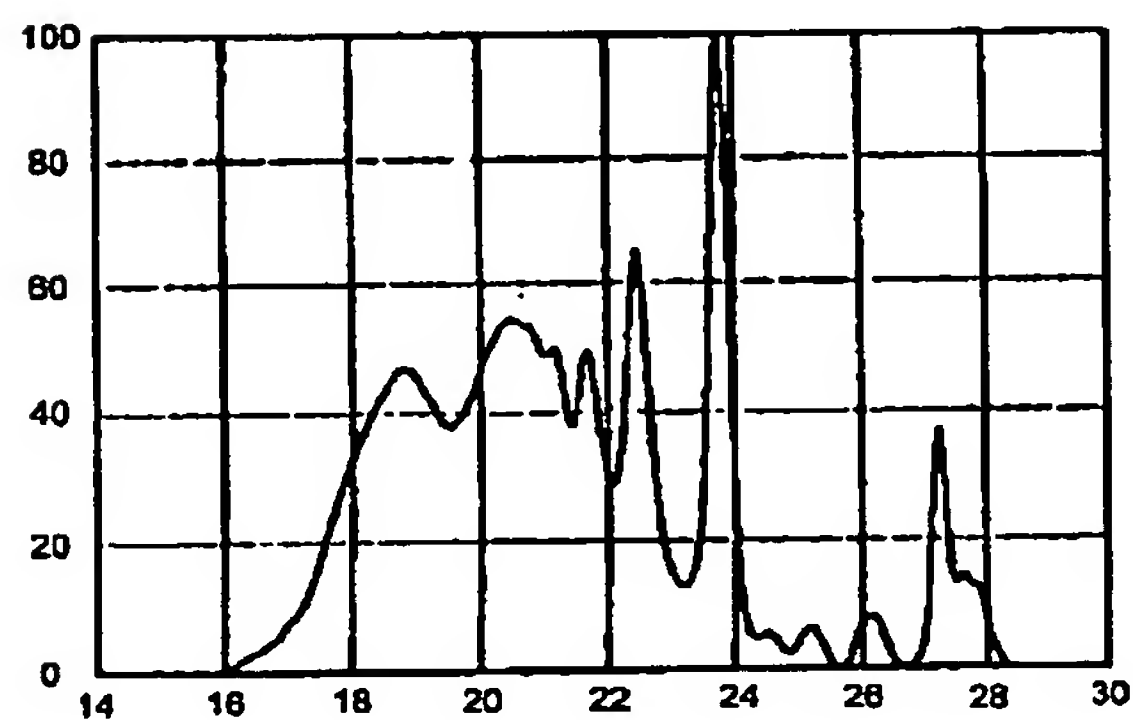
【図1】



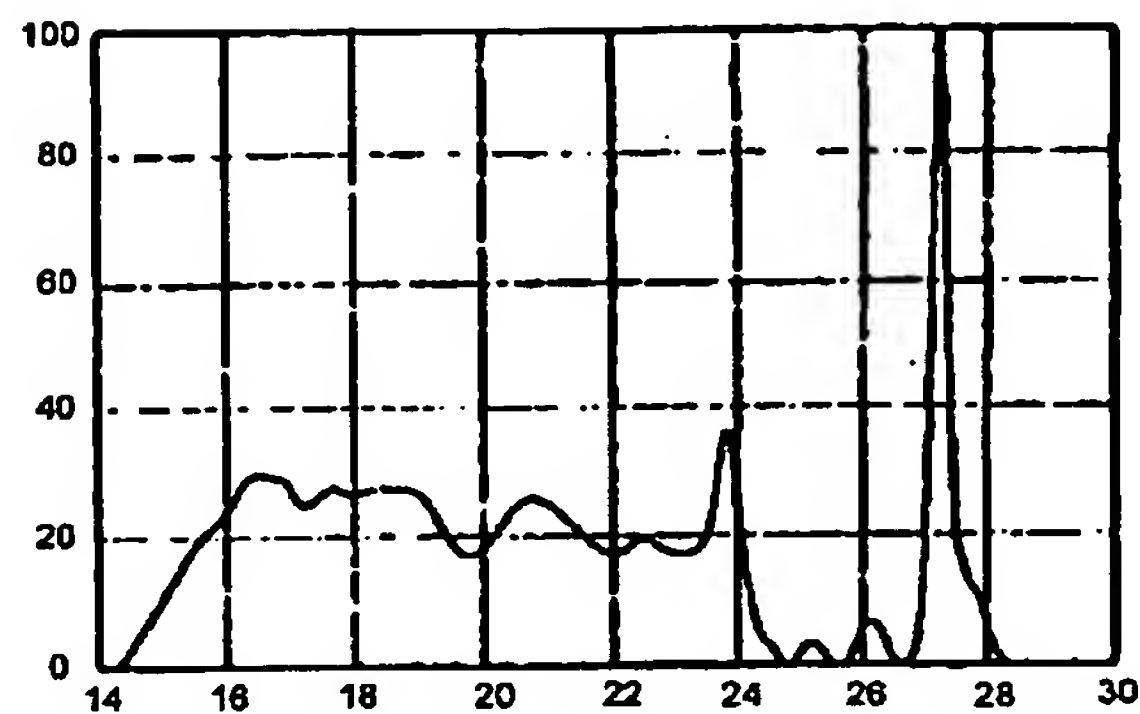
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA02X CD00X CD03X CD05X
 CD06X CM02W FD150 GF00
 GH01 GJ01 GQ01
 4J036 AA01 AD07 AD08 AD21 AF05
 AF06 AF19 AG07 DC32 JA08
 4J043 PA19 QC14 RA47 SA13 SB03
 UA131 UB011 UB021 VA021
 VA041 XA01 XA03 XA08
 ZA12 ZA41 ZB01 ZB03 ZB47
 ZB50 ZB59